

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Zinc-alkaline batteries

Patent Number: ☐ EP0510239, B1 *aqueous alkaline cell?*
Publication date: 1992-10-28
Inventor(s): YOSHIZAWA HIROSHI (JP); MIURA AKIRA (JP); NITTA YOSHIKI (JP);
SUGIHARA SACHIKO (JP)
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP4322060
Application Number: EP19910108065 19910517
Priority Number (s): JP19910090508 19910422
IPC Classification: C08L27/12 ; C22C18/00 ; H01M4/42 ; H01M4/62 ; H01M6/06
EC Classification: H01M4/42, H01M6/06, H01M10/26
Equivalents: AU620280, CA2042527, DE69127190D, DE69127190T, JP2006822C, JP7038306B,
KR9502957, ☐ US5128222

Abstract

The present invention provides a zinc-alkaline battery giving no environmental pollution and having an excellent shelf stability, which comprises a zinc alloy as an anode active material and an aqueous alkaline solution as an electrolyte, and manganese dioxide, silver oxide and oxygen as cathode active materials, the anode constituting the battery together with the cathode and the alkaline electrolyte being in a gel form and containing 0.001 to 0.1 wt% based on the weight of the zinc alloy of a surfactant as an organic inhibitor represented by the formula of (X)-CnF2n-(Y)-(CH2CH2O)m-(Z> wherein X is -H or -F, Y is -C2H4-O-CH2CH(OH)-CH2O-, Z is -CH3, -PO3W2 or -SO3W, wherein W is an alkali metal, n is 4 to 14 and m is 20 to 100, and the zinc alloy consisting of 0.01 to 1 wt% of indium, 0.005 to 0.5 wt% of one or more of lead and bismuth and the balance of zinc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-322060

(43) 公開日 平成4年(1992)11月12日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/08	B 7308-4K		
	4/08	T 8222-4K		
	4/42	8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-90508
 (22) 出願日 平成3年(1991)4月22日

(71) 出願人 000005521
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72) 発明者 芳澤 浩司
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 三浦 晃
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 新田 芳明
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 小網治 明 (外2名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛アルカリ電池

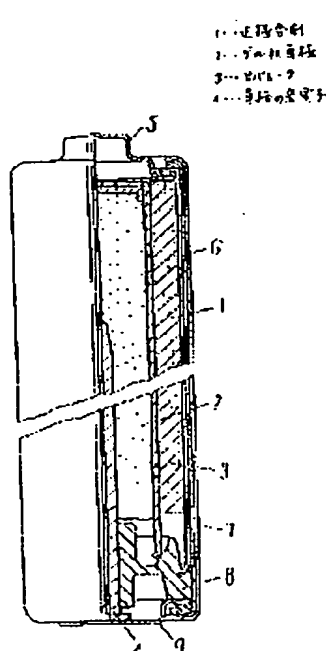
(57) 【要約】

【目的】 負極活物質として亜鉛、電解液としてアルカリ水溶液、正極活物質として二酸化マンガン、酸化銀等を用いる亜鉛アルカリ電池の亜鉛負極の無水亜鉛化の技術に関し、新規な有機インヒビターと耐食性亜鉛合金を併用して、無公害かつ貯蔵性に優れた電池を提供する。

【構成】 正極合剤1、アルカリ電解液と共に電池要素を構成するゲル状負極2は、ゲル状アルカリ電解液中に下式

(X)-C₂F₂-(Y)-(C₂H₅O)_n-(Z)
 X: -Hあるいは-F
 Y: -C₂H₄-O-C₂H₄-O-
 Z: -CH₃, -PO₃W₃
 あるいは-SO₃W (Wはアルカリ金属)
 n: 4~14
 m: 20~100

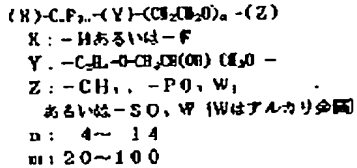
で表される界面活性剤を亜鉛合金に対して0.001~0.1wt%含有させ、また負極活物質として、合金組成に於てインジウム、鉛、ビスマス、リチウム、カルシウム及びアルミニウムのうちの一様あるいは二種以上を約0.005~約1wt%含有した亜鉛合金を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ電解液中に下記の化学構造式

【化1】



で表される界面活性剤を亜鉛合金に対して0.001～0.1wt%含有させたことを特徴とする亜鉛アルカリ電池。

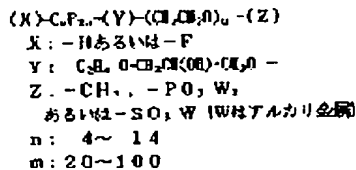
【請求項2】 亜鉛合金組成がインジウム、鉛、ビスマス、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムからなる群のうち一種あるいは二種以上を約0.005～約1wt%含有している請求項1記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項3】 亜鉛合金組成がインジウムを0.01～1wt%、鉛およびビスマスの一種または二種を合計で0.005～0.5wt%含有している請求項2記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項4】 インジウムを0.01～1wt%、鉛およびビスマスの一種または二種を合計で0.005～0.5wt%、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムの一種または二種以上を合計で0.005～0.2wt%含有している請求項2記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項5】 アルカリ電解液中に下記の化学構造式

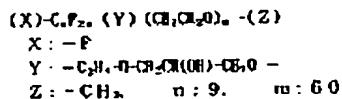
【化2】



で表される界面活性剤を亜鉛合金に対して0.001～0.1wt%含有させ、前記亜鉛合金組成がインジウムを0.01～1wt%、鉛およびビスマスの一種または二種を合計で0.005～0.5wt%含有し、残部が亜鉛からなることを特徴とする亜鉛アルカリ電池。

【請求項6】 アルカリ電解液中に下記の化学構造式

【化3】



で表される界面活性剤を亜鉛合金に対して0.001～0.1wt%含有させ、前記亜鉛合金組成がインジウムを0.01～1wt%、鉛およびビスマスの一種または二種を合計で0.005～0.5wt%、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムの一種または二種を合計で0.005～0.2wt%含有し、残部が亜鉛からなることを特

徴とする亜鉛アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業の利用分野】 本発明は、負極活物質として亜鉛、電解液としてアルカリ水溶液、正極活物質として二酸化マンガン、酸化銀、酸素等を用いる亜鉛アルカリ電池の無水銀化技術に関わり、無公害でかつ貯蔵性、放電性能に優れた亜鉛アルカリ電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 約十年前から廃電池の水銀による環境汚染が強く懸念されるようになり、アルカリ乾電池中の水銀量の低減の研究がなされた。その結果、耐食性亜鉛合金等の開発により、現状ではアルカリ乾電池中に含まれる水銀量は電池重量に対し250ppmに低減されている。ところが、フロンによるオゾン層破壊の問題に代表されるように、世界的な工業製品による環境破壊問題が懸念されている今日、さらにアルカリ乾電池中の水銀を完全になくす要望が高まってきている。

【0003】 アルカリ乾電池の無水銀化技術に関するアプローチは、水銀を添加したアルカリ乾電池が開発されていた当時からなされ、特許や報文に亜鉛合金、無機系インヒビターおよび有機系インヒビターに関して様々な材料について、多数出願や発表がなされている。

【0004】 インジウム、鉛、カドミウムなどは水素過電圧の高い材料として、一次電池にかかわらず二次電池の負極への添加剤として知られている。そして合金添加元素として用いる方法や、それらの化合物を無機系インヒビターとして用いる方法についても多数出願、発表がなされている。

【0005】 たとえば、合金添加元素として用いる方法（特公平1-41576）、無機系インヒビターとして酸化インジウムおよび水酸化インジウムを用いる方法（特公昭51-36450、特開昭49-93831、特開昭49-112125、第56回電化大会講演要旨集：発表番号3G05：205ページ）、酸化インジウムと酸化カドミウムとを複合添加する方法（特開平1-105466）などがある。また、二次電池の負極への添加剤として添加する例（特開昭61-96666、特開昭61-101955）もある。

【0006】 また、有機系インヒビターとしてはジエタノールアミン、オレイン酸、ラウリルエーテル、アミン、あるいはエチレンオキサイド重合体（USPN0. 3847669）が、エチレンオキサイドアダクト型リン酸エステル（USPN0. 4196120）あるいはエトキシフルオロアルコール系ポリフッ化化合物（USPN0. 4606984）が提案されている。また、無機系インヒビターと有機系インヒビターの複合添加の例として、水酸化インジウムとエトキシフルオロアルコール系ポリフッ化化合物を複合添加する提案もされている（特開平2-79367）。

3

【0007】

【発明が解決しようとする課題】純亜鉛を無水銀のまま負極の活物質に用いた電池では、亜鉛の水素発生を伴った腐食反応が激しく起こり、電池内圧が増加して電解液を外部へ押し出し、耐漏液性の低下を招くという問題がある。

【0008】また部分的に放電した電池では亜鉛負極の水素発生速度が加速され、耐漏液性はさらに低下する。これらは亜鉛表面の水素過電圧を高めることで、腐食反応を抑制していた水銀がなくなったことに起因している。

【0009】亜鉛負極の低水銀化で耐食性の効果が証明されているインジウム、アルミニウムおよび鉛を含む耐食性亜鉛合金でも無水銀のまま電池を構成すれば、部分放電後の電池の耐漏液性は確保できない。また、純亜鉛粉末を負極の活物質としたゲル負極に通常市販されている酸化インジウムあるいは水酸化インジウムを添加して構成した電池でも、上述の耐食性合金のみで構成した電池と同様に実用的な電池の耐漏液性は確保できない。

【0010】また、インジウム、アルミニウム、鉛を含む耐食性亜鉛合金を負極の活物質としたゲル負極に有機系インヒビターとして、低水銀化で効果のあるアミン系界面活性剤を添加して電池を構成しても、耐漏液性は確保できない。

【0011】さらに、純亜鉛粉末を負極の活物質としたゲル負極にエトキシフルオロアルコール系ポリフッ化合物を複合添加して構成した電池でも部分放電後の電池の耐漏液性は確保できない。

【0012】以上のように、今までのシーズはそれぞれ腐食抑制効果が完全でなく、少なくとも密閉系の電池には実用的なものとはいえない。

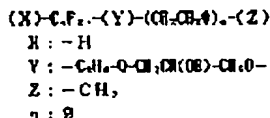
【0013】アルカリ乾電池の無水銀化の実現を可能にするにあたり、本発明者等は耐食性亜鉛合金と有機系インヒビターのそれぞれについて、最高に効果を発揮できる材料およびその最適な添加状態や濃度について検討した。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の負極は、有機系インヒビターとして適正な次の化学構造式

【0015】

【化4】



【0016】をもつ界面活性剤を亜鉛合金に対して0.001~0.1wt%添加したアルカリ電解液と耐食性亜鉛合金とにより構成される。

【0017】上記の耐食性亜鉛合金はインジウム、鉛、ビスマス、リチウム、カルシウム、およびアルミニウム

を適正な組合せで適正な量だけ添加した耐食性亜鉛合金粉末とにより構成される。

【0018】さらに、耐食性亜鉛合金はインジウムを0.01~1wt%、鉛およびビスマスの一類または二類を合計で0.005~0.5wt%含有した亜鉛合金、あるいはインジウムを0.01~1wt%、鉛およびビスマスの一類または二類を合計で0.005~0.5wt%、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムの一類または二類以上を合計で0.005~0.2wt%含有した亜鉛合金が望ましい。

【0019】

【作用】本発明の有機系インヒビター、耐食性亜鉛合金の材料、およびそれらの複合における組合せや組成については、それぞれが複合効果を最高に発揮できるように鋭意研究した結果、見出したものである。その作用機構の解明は今のところ不明確であるが、以下のように推察される。

【0020】まず、界面活性剤はアルカリ電解液中に亜鉛合金と共存すると、金属石けんの原理で亜鉛合金表面に化学吸着して疎水性の単分子層を形成し、防食効果を示す。

【0021】分子構造において、ポリエチレンオキシaidを親水部に持つ界面活性剤はアルカリ電解液に対しミセルとしての溶解性が高く、電解液に投入させた場合、亜鉛合金表面への移動、吸着が速やかに起こるため防食効果が高い。ポリエチレンオキシaidの重合度は長いほど溶解性が高いが、疎水性の強いフッ化アルキル基をもつ場合、重合度は20以上が望ましい。また、ポリエチレンオキシaidの末端が水酸基つまりアルコールであると、アルカリ電解液中で加水分解を受けやすいので、末端基は耐アルカリ性が強いメチル基、スルホン基、硝酸基がよい。フッ化アルキル基を親油部に持てば、これが亜鉛合金表面に吸着した場合、電気絶縁性が高いため腐食反応の電子授受を効果的に疎外する。親水部と親油部の間の結合基は疎水性のアルキル基より、親水性のエーテル結合と水酸基を有すれば、この部分での亜鉛との吸着が起こり、高い防食性が得られる。

【0022】また、合金中の添加元素のうちインジウム、鉛およびビスマスはそれらの元素自身の水素過電圧が高く、亜鉛に添加されて、その表面の水素過電圧を高める作用がある。これらを均一に合金中に添加した場合、粉末のどの深さにも添加元素が存在するため、この作用は放電により新しい亜鉛表面が現れたとしても保持される。また、リチウム、アルミニウムやカルシウムは亜鉛粒子を球粒化させる作用があり、比表面積を少なくさせるため亜鉛粉末の単位重量当たりの腐食量を低下させる。

【0023】次に有機系インヒビターと亜鉛合金の複合効果について説明する。界面活性剤は亜鉛合金表面に化学吸着して作用するので、化学吸着がスムーズにかつ均

一に起こる必要がある。耐食性の低い亜鉛合金の表面では著しい水素ガスの発生が起こっているため、界面活性剤の化学吸着が除外され、吸着被膜の状態が不均一となる。しかし、耐食性の良好な亜鉛合金表面では水素ガスの発生が抑制されており、界面活性剤の亜鉛合金表面への化学吸着がスムーズにかつ均一に起こるために複合効果が得られる。これは部分放電後の状態でも同様である。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって、本発明の詳細ならびに効果を説明する。まず、耐食性亜鉛合金の作成方法、本発明による効果を示すため、実施例に用いたLR6型アルカリマンガン電池の構造、および耐漏液性の比較評価の方法について説明する。

【0025】耐食性亜鉛合金粉末は、純度99.97%の亜鉛を融解し、所定の添加元素を所定量加え、均一溶解させた後、圧縮空気中で噴霧して粉末化する、いわゆるアトマイズ法で作成し、これをふるいで分級して粒度範囲45~150メッシュに調整した。

【0026】亜鉛負極は以下のようにして調整した。まず、40重量%の水酸化カリウム水溶液（ZnOを3wt%含む）に3重量%のポリアクリル酸ソーダと1重量%のカルボキシメチルセルロースを加えてゲル化する。ついで、このゲル状電解液を攪拌しながら界面活性剤を所定量投入し、2~3時間熟成する。つぎにゲル状電解液に対して重量比で2倍の亜鉛合金粉末を加えて混合した。

【0027】図1は本実施例で用いたアルカリマンガン電池LR6の構造断面図である。図1において、1は正極合剤、2は本発明で特許付けられたゲル状負極、3はセパレータ、4はゲル負極の集電子である。5は正極端Tキャップ、6は金属ケース、7は電池の外装缶、8は*

*ケース6の開口部を閉塞するポリエチレン製樹脂封口体、9は負極端子をなす底版である。

【0028】耐漏液性の比較評価の方法は、図1で示したアルカリマンガン電池を100個ずつ試作し、LR6で最も苛酷な条件である1Aの定電流で放電電圧0.75Vまでの放電容量の20%まで部分放電を行い、60℃で保存後に漏液した電池数を漏液指数(%)として評価した。この苛酷な条件下において60℃保存30日で漏液指数が0%であれば実用可能であるが、耐漏液性などの信頼性に関する性能はできるだけ長期に性能を維持できることが望ましい。

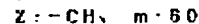
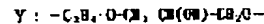
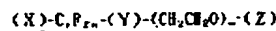
【0029】（実施例1）亜鉛合金と界面活性剤とを複合した場合の界面活性剤の適正な添加量について説明する。

【0030】ここで、亜鉛合金は事前に種々の添加元素の組成をさまざまに変化させて検討した結果、インジウム、鉛、ビスマス、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムのうちのいずれかを単独または複合状態で含有する亜鉛合金系が良好であることがわかっている。

【0031】上述の各種亜鉛合金に対し、(化5)の化学構造式、

【0032】

【化5】



【0033】を有する界面活性剤の添加量を変化させて作成した電池の60℃30日保存後の漏液試験結果を(表1)に示す。

【0034】

【表1】

亜鉛合金と界面活性剤の複合における界面活性剤の添加量の影響

添加元素と組成 (wt%)						漏液指数 (%) 60℃で30日保存後									
No.	In	Pb	Bi	Al	Ca	Q	界面活性剤の添加量 (wt% v.o. 亜鉛合金)								
							0.0025	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2		
1	0.5	0.2	0	0	0	47	19	0	0	0	0	0	0	20	
2	0.5	0	0.05	0	0	30	24	0	0	0	0	0	0	13	
3	0.2	0.1	0.05	0	0	28	12	0	0	0	0	0	0	24	
4	0.2	0.1	0	0.02	0	37	13	0	0	0	0	0	0	20	
5	0.2	0.1	0	0	0.02	28	10	0	0	0	0	0	0	15	
6	0.2	0	0.05	0.02	0	26	8	0	0	0	0	0	0	16	
7	0.2	0	0.05	0	0.02	19	9	0	0	0	0	0	0	14	
8	0.2	0.1	0.05	0.02	0	16	11	0	0	0	0	0	0	18	
9	0.2	0.1	0.05	0	0.02	11	13	0	0	0	0	0	0	8	
10	0.2	0.1	0.05	0.01	0.01	21	14	0	0	0	0	0	0	8	
11	0	0	0	0	0	85	45	32	31	25	41	37	34		

【0035】(表1)より耐食性の優れた亜鉛合金でも、それ単独ではとても実用的な耐漏液性は確保できない。

また、純亜鉛に界面活性剤を加えても耐漏液性は確保できない。しかし耐食性の優れた亜鉛合金に界面活性剤を適量加えることにより耐漏液性は確保できることがわかる。

【0036】（実施例2）各種亜鉛合金に対し、界面活性剤の添加量を0.01wt%に固定し、（化6）で示す化学構造式、

【0037】

【化6】

*

(X)-C₂F₄-(Y)-(CH₂CH₂O)_n-(Z)

X: -H

Z: -CH₃, n: 9 m: 60

【0038】においてエチレンオキシドの重合度mを変化させた界面活性剤を用いて作成した電池の60℃30日保存後の漏液試験結果を（表2）に示す。

【0039】

【表2】

*

亜鉛合金との合金における界面活性剤のエチレンオキシドの重合度mの影響

No.	添加元素と組成 (wt%)						耐漏液性 (%) 60℃30日保存後				
							界面活性剤の添加量 0.01 (wt% vs 亜鉛合金)				
							エチレンオキシドの重合度mの影響				
							10	20	40	60	100
12	0.5	0.2	0	0	0	0	21	0	0	0	0
13	0.5	0	0.05	0	0	0	28	0	0	0	0
14	0.2	0.1	0.05	0	0	0	25	0	0	0	0
15	0.2	0.1	0	0.02	0	0	18	0	0	0	0
16	0.2	0.1	0	0	0.02	0	14	0	0	0	0
17	0.2	0	0.05	0.02	0	0	12	0	0	0	0
18	0.2	0	0.05	0	0.02	0	11	0	0	0	0
19	0.2	0.1	0.05	0.02	0	0	15	0	0	0	0
20	0.2	0.1	0.05	0	0.02	0	18	0	0	0	0
21	0.2	0.1	0.05	0.01	0.01	0	15	0	0	0	0

【0040】（表2）より、各々の亜鉛合金に対し界面活性剤のエチレンオキシドの重合度mは20以上が良好であることがわかる。Xが-Fで、Zが-PO₃W₂または-SO₃W [Wはアルカリ金属] でも同様の結果が得られた。重合度mが100以上は合成が困難で検討を行っていない。

【0041】（実施例3）各種亜鉛合金に対し界面活性剤の添加量を0.01wt%に固定し、（化7）で示す化学構造式、

【0042】

※【化7】

(X)-C₂F₄-(Y)-(CH₂CH₂O)_n-(Z)

X: -H

Y: -C₂H₄-O-C₂H₄-(CH₂CH₂O)-C₂H₄-O-

n: 9 m: 60

【0043】においてフッ化炭素の炭素数nを変化させた界面活性剤を用いて作成した電池の60℃30日保存後の漏液試験結果を（表3）に示す。

30 【0044】

※【表3】

亜鉛合金との合金における界面活性剤のフッ化炭素数nの影響

No.	添加元素と組成 (wt%)						耐漏液性 (%) 60℃で30日保存後			
							界面活性剤の添加量 0.01 (wt% vs 亜鉛合金)			
							界面活性剤のフッ化炭素数n			
							3	4	8	14
22	0.5	0	0.05	0	0	0	15	0	0	0
23	0.2	0.1	0.05	0	0	0	14	0	0	0
24	0.2	0	0.05	0.02	0	0	13	0	0	0
25	0.2	0	0.05	0	0.02	0	16	0	0	0
26	0.2	0.1	0.05	0	0.02	0	17	0	0	0
27	0.2	0.1	0.05	0.01	0.01	0	16	0	0	0

【0045】（表3）より、フッ化炭素の炭素数nが4以上が適当であることがわかる。Xが-Fで、Zが-PO₃W₂または-SO₃W [Wはアルカリ金属] でも同様の結果が得られた。炭素数nが15以上の界面活性剤は合成が困難で検討を行っていない。

【0046】（実施例4）各種亜鉛合金に対し界面活性剤の添加量を0.01wt%に固定し、（化8）で示す化学構造式、

【0047】

【化8】

【0048】において、結合基Yを-CH₂CH₂-, -SO₂NH-あるいは-C₂H₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-に変化させた界面活性剤を用いて作成した電池の60℃で45日保存後の漏液試験結果を（表4）に示す。

50 【0049】

【表4】

亜鉛合金との混合における界面活性剤の結合基Yの種類の影響						漏液指数(%) 60℃で45日保存後		
添加元素と組成 (wt%)						界面活性剤の添加量		
						0.01 (wt% vs 亜鉛合金)		
						界面活性剤の結合基Yの種類		
						-Cl, -CH ₂ -	-SO ₂ W	-C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-
No.	In	Pb	Bi	Al	Ca			
28	0.5	0	0.05	0	0	27	8	0
29	0.2	0.1	0.05	0	0	28	8	0
30	0.2	0	0.05	0.02	0	29	9	0
31	0.2	0	0.05	0	0.02	26	7	0
32	0.2	0.1	0.05	0	0.02	24	8	0
33	0.2	0.1	0.05	0.01	0.01	25	9	0

【0050】(表4)より、結合基Yは $-C_2H_5-O-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$ が良好である。XがFで、Zが $-PO_3W_2$ あるいは $-SO_3W$ (Wはアルカリ金属)でも同様な結果が得られる。

【0051】(実施例5)各種亜鉛合金に対し界面活性剤の添加量を0.01wt%に固定し、(化9)で示す化学構造式、

【0052】

*【化9】

【0053】において、末端基Zを $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ あるいは $-SO_3W$ (Wはアルカリ金属)に変化させた界面活性剤を用いて作成した電池の60℃で30日保存後の漏液試験結果を(表5)に示す。

【0054】

【表5】

亜鉛合金との混合における界面活性剤の末端基Zの種類の影響						漏液指数(%) 60℃で30日保存後			
添加元素と組成 (wt%)						界面活性剤の添加量			
						0.01 (wt% vs 亜鉛合金)			
						界面活性剤の親水部の末端基Zの種類			
						-H	-CH ₃	-PO ₃ W ₂	-SO ₃ W
No.	In	Pb	Bi	Al	Ca				
34	0.5	0	0.05	0	0	21	0	0	0
35	0.2	0.1	0.05	0	0	19	0	0	0
36	0.2	0	0.05	0.02	0	17	0	0	0
37	0.2	0	0.05	0	0.02	16	0	0	0
38	0.2	0.1	0.05	0	0.02	17	0	0	0
39	0.2	0.1	0.05	0.01	0.01	18	0	0	0

【0055】(表5)より、末端基が $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ あるいは $-SO_3W$ (Wはアルカリ金属)が良好である。

【0056】(実施例6)耐食性亜鉛合金の組成の限定について説明する。(表6)に各亜鉛合金に対し有機系インヒビターの添加量を最適の0.01wt%に固定し、

合金の添加元素およびそれらの添加量を変化させて作成した電池の60℃で30日保存後の漏液試験結果を示す。

【0057】

【表6】

亜鉛合金と界面活性剤の配合における合金組成の影響

添加元素と組成 (wt%)						腐蝕指数 (%) 60℃で30日保存後
						界面活性剤の添加量 0.01 (wt% vs 亜鉛合金)
NO.	In	Pb	Bi	Al	Ca	
10	0.01	0.1	0.05	0	0	0
11	0.05	0.1	0.05	0	0	0
12	0.5	0.1	0.05	0	0	0
13	1.0	0.1	0.05	0	0	0
14	0.2	0	0.005	0	0	0
15	0.2	0	0.5	0	0	0
16	0.2	0.005	0	0	0	0
17	0.2	0.5	0	0	0	0
18	0.2	0.0025	0.0025	0	0	0
19	0.2	0.25	0.25	0	0	0
20	0.01	0	0.05	0	0.02	0
21	0.05	0	0.05	0	0.02	0
22	0.5	0	0.05	0	0.02	0
23	1.0	0	0.05	0	0.02	0
24	0.2	0	0.005	0	0.02	0
25	0.2	0	0.5	0	0.02	0
26	0.2	0	0.05	0.0025	0.0025	0
27	0.2	0	0.05	0.1	0.1	0
28	0.2	0.0025	0.0025	0.01	0.01	0
29	0.2	0.25	0.25	0.01	0.01	0
30	0.2	0.1	0.05	0.0025	0.0025	0
31	0.2	0.1	0.05	0.1	0.1	0

【0058】これより、亜鉛合金へのインジウムの添加量は0.01~1wt%、鉛およびビスマスはそれぞれ単独もしくは合計で0.005~0.5wt%、あるいはカルシウムおよびアルミニウムはそれぞれ単独もしくは複合の合計で0.005~0.2wt%が適当であることがわかる。ところで、実施例6で用いた界面活性剤は実施例1と同様である。また、亜鉛合金添加元素のうちアルミニウムをリチウムに置き換えても同様の結果が得られた。

【0059】なお、上記の界面活性剤のうち、燐酸系のものは一級、二級燐酸塩の混合物でもかまわない。

【0060】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、亜鉛ア

30

ルカリ電池において、ゲル状アルカリ電解液中に適正な組成を有する亜鉛合金と、適切な化学構造式をもった界面活性剤を適正量加えることで予想以上の複合効果が得られ、貯蔵性の良好な、無公害の亜鉛アルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

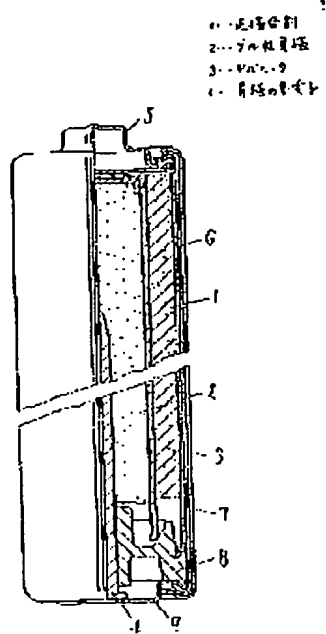
【図1】本発明の実施例におけるアルカリマンガン電池の断面図

【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 ゲル状負極
- 3 セパレータ

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉原 佐知子
大阪府門京市大津門真1006番地 松下電器
産業株式会社内